

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-105718

(43)Date of publication of application : 21.04.1995

(51)Int.CI.

H01B 1/06
C08L101/00
H01B 1/12

(21)Application number : 04-112038

(71)Applicant : IND TECHNOL RES INST

(22)Date of filing : 19.03.1992

(72)Inventor : RYU KEIMEI
SON RINFU
YO SHISEI

(54) MOLECULAR COMPLEX COMPOSED OF CONDUCTIVE POLYMER AND HIGH MOLECULAR ELECTROLYTE, AND MANUFACTURE THEREFOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a conductive polymer composition superior in optical property, conductivity, workability, etc., by including a molecular complex, which is composed of high molecular electrolyte and conductive polymer and which is manufactured by template chemical polymerization.

CONSTITUTION: A high molecular electrolyte, having a function as a template [for example, poly (styrene sulfonic acid)] and monomer (for example, aniline) are connected so as to form a template-complex. Next, the monomer is oxidized for polymerization by an oxidant, and a molecular complex, which is composed of high molecular electrolyte and conductive polymer, is formed so as to obtain a workable conductive polymer composition. Free high molecular electrolyte molecule is preferably eliminated so as to purify the molecular complex by solvent extrusion, which includes liquid extrusion and solid extrusion, from the reaction mixture. A conductive polymer composition, which is thereby obtained can be formed into a powder, fiber or a thin film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.03.1992

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 18.11.1997

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 10-02253

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 12.02.1998

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-105718

(43)公開日 平成7年(1995)4月21日

| | | | | |
|--------------------------|------|--------|-----|--------|
| (51)Int.Cl. [®] | 識別記号 | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| H 01 B 1/06 | | A | | |
| C 08 L 101/00 | LSY | | | |
| H 01 B 1/12 | | Z | | |

審査請求 有 請求項の数6 書面 (全 18 頁)

| | | |
|----------|-----------------|---|
| (21)出願番号 | 特願平4-112038 | (71)出願人 390023582 財団法人工業技術研究院 台湾新竹縣竹東鎮中興路四段195號 |
| (22)出願日 | 平成4年(1992)3月19日 | (72)発明者 劉 佳明 台湾新竹市食品路51▲巷▼1弄9号5エフ |
| | | (72)発明者 孫 林楓 アメリカ合衆国 02881 ロードアイラン ド キングストン グラジュア ピレッジ 722 |
| | | (72)発明者 楊 思成 アメリカ合衆国 02881 ロードアイラン ド キングストン ヒギンス ドライブ 65 |
| | | (74)代理人 弁理士 三枝 英二 (外2名) |

(54)【発明の名称】導電性ポリマーと高分子電解質とからなる分子錯体およびその製造方法

(57)【要約】

【構成】テンプレート化学重合により製造された分子錯体を含む加工可能な導電性ポリマー組成物であって、分子錯体が(A)高分子電解質および(B)導電性ポリマーを含むことを特徴とする導電性ポリマー組成物。

【効果】優れた光学的性質、特別な形態及び良好な導電性を有し、加工に有利な組成物を提供できる。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】テンプレート化学重合により製造された分子錯体を含む加工可能な導電性ポリマー組成物であって、分子錯体が(A)高分子電解質および(B)導電性ポリマーを含むことを特徴とする導電性ポリマー組成物。

【請求項2】テンプレート化学重合により製造された分子錯体を含む加工可能な導電性ポリマー組成物であって、(A)高分子電解質タイプ1、(B)高分子電解質タイプ2および(C)導電性ポリマーからなる分子錯体を含む加工可能な導電性ポリマー組成物。

【請求項3】請求項1および2のいずれかに記載の組成を有する分子錯体の水性または非水性溶液或いはコロイド状懸濁液。

【請求項4】請求項1および2のいずれかに記載の組成を有する分子錯体の粉末、繊維または薄いフィルム。

【請求項5】テンプレートとしての機能を有する高分子電解質とモノマー(ANとする)とを結合してテンプレート-(AN)_n錯体を形成させた後、オキシダントによりANを酸化重合させて高分子電解質と導電性ポリマーとからなる分子錯体を形成させることを特徴とする加工可能な導電性ポリマー組成物の製造方法。

【請求項6】請求項5に記載の方法で得られた反応混合物から遊離の高分子電解質分子を除去して分子錯体を精製する方法であって、液液抽出および液固抽出を含む溶剤抽出を使用する加工可能な導電性ポリマー組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、導電性ポリマーと高分子電解質とからなる分子錯体およびその製造方法に関する。

【0002】

【発明の背景】導電性ポリマー(*conductive polymer*)は、その新規な電気的及び光学的性質のゆえに、近年研究がなされている〔アール. ビー. カーナー及びエ. ジー. マクダイアミド、サイエンティフィック アメリカ(R. B. Kaner and A. G. MacDiarmid, Scientific America), 258, 106 (1988)〕。導電性ポリマーは電気的導電性を有しているため、導電性ペイント(*conductive paints*)、可撓性電気回路板(*flexible electrical circuit boards*)中の電気接続(*electrical connection*)、電磁遮蔽(*electromagnetic shielding*)、抗静電塗装(*anti-electrostatic coatings*)などとして使用することができる。その光学的性質からは、光フィルター(*light filters*)、薄膜偏光子(*thin film light polarizer*)、色調の変化する塗料(*color variable paint*)及び非線形光学物質(*nonlinear optical materials*)としての応用が可能となる。さらに、導電性ポリマーは、電気化学的な酸化及び還元により可逆的にドーピングされたりドーピングされない(*doped or undoped*)状態になり得る、電気的活性物質でもある。この性質により、再充電可能なバッテリー、エレクトロクロミック・ディスプレイ装置(*electrochromic displays*)及びエレクトロクロミック・ウィンドウ(*electrochromic windows*)としての応用が可能となる。

【0003】導電性ポリマー合成の一般的な方法によれば、通常工業的加工には適さない加工困難な物質が導かれる。例えば、導電性の形態のポリアニリンは溶媒に不溶なので、溶液加工(*solution-processed*)に供することは困難である。加熱すると、ポリアニリンは融解する前に分解するので、溶融加工(*melt-processed*)は行えない。他の導電性ポリマーも、同様に加工性を有しない問題があるため、導電性ポリマーの実用的な適用には限界がある。

【0004】導電性ポリマーは、ドーピングされた導電性の形態ではほとんどが不溶性である。脱ドーピングされた(*de-doped*)絶縁性の形態に変換することにより、若干可溶性にできる導電性ポリマーもある。例えば、ドーピングされていないポリアニリンは、N-メチルピロリジノン及び80%酢酸に対して低い溶解性を有している〔アンジェロプロスラ(Angelopoullos et al.)、Mol. Cryst. Liq. Cryst., vol. 160, p. 151-163 (1988)〕。この溶液から得られた物品は電気的導電性ではなく、導電性ポリマーに関連する特定の望ましい光学的性質に欠けている。該固体物の再ドーピング(*re-doping*)は困難であり、ドーパント分子(*dopant molecules*)の緻密な固体物中への挿入によりフィルムに亀裂(*cracking*)が生じやすい。

【0005】導電性の形態のポリアニリンの溶液を作成する方法が工夫してきた。エルゼンバウマー(Elsenbaumer)〔米国特許第4,983,322号及び第5,006,278号〕は、特異的な酸化性ドーパントと連結した極性の有機溶媒を用いて、ポリアニリン(エメラルドイン塩基(emeraldine base))のドーピングされていない塩基の形態を溶解させた。該工程は、水性の酸性媒体中における導電性ポリマーの合成、塩基処理、乾燥後、塩化第二鉄のニトロメタン溶液に再溶解させる処理を含んでいる。該多段階工程は幾分厄介であり、溶解の進行は遅い。さらに不利な点は、熱(エバボレーション)により、あるいは有機溶媒

もしくは水に溶解することにより低分子量のドーパント類がホスト高分子 (host polymer) から比較的容易に離れることができるため、生成された製品が脱ドーピングされるかもしれないことである。

【0006】ドーパント類をさらに強く結合させて導電性ポリマーを導電性の形態に保たせると同時に溶解性を持たせるために、ポリアニリンを置換基を含有するスルホン酸基で官能化させる (functionalize) 試みがなされてきた。例えば、ポリ (アニリンスルホン酸) のようなスルホン化されたポリアニリンは、スルホネート基が水分子と溶媒和しているため、強い酸性及び塩基性水溶液に可溶である [ジェー. ュー、エス. エイチ. ワン、ケイ. アール. クロマック、エー. ジェイ. エプシュタイン、及びエー. ジー. マクダイアミド、ジャーナル オブ アメリカン ケミカル ソサエティー (J. Yue, S. H. Wang, K. R. Cromack, A. J. Epstein, and A. G. MacDiarmid, J. Am. Chem. Soc.), 113, 2665 (1991)]。又、長いアルキル鎖又はアルキルスルホン酸鎖 (sulfonic chain) は、有機溶媒又は水性溶媒中の溶解性を増すために、ポリアニリンの芳香族環に共有結合させることができる [エル. エイチ. ダオ、エム. レクラーク、ジェイ. ゲイ及びジェイ. ダブリュー. シェヴァリエ (L. H. Dao, M. Leclerc, J. Guy and J. W. Chevalier), Synt. Metals, 29, E377 (1989)]。残念ながら、スルホン酸基の強い電気的效果により生じる電子構造障害のため、又は無置換ポリアミンの比較的平面である構造をねじり、パイ電子の共役 (pi electron conjugation) を減少させる、かさ高い置換基による立体障害のために、共有結合した側鎖は常にポリアニリンの電気的及び光学的特性に影響を及ぼしている。

【0007】他の方法は、導電性ポリマー (ポリピロール及びポリアニリン) のコロイド粒子の形成を伴う。この方法においては、立体安定化剤 (steric stabilizer) は、ポリピロール又はポリアニリンの骨格 (backbone) に化学的に結合している [エス. ピー. アームズ及びピー. ヴィンセント、ジャーナル オブ ケミカル ソサエティー、ケミカル コミュニケーションズ (J. Chem. Soc., Chem. Commun.)、p. 288 (1987); エス. ピー. アームズ、ジェイ. エフ. ミラー及びピー. ヴィンセント、ジャーナル オブ コロイド アンド インターフェイス サイエンス (S. P. Armes and B. J. F. Miller and B. Vincent, J. Coll. Interface Sci.), 118, 410, (1987); ジャーナル オブ ケミカル ソサイエティー、ケミカル コミュニ-

ケーションズ (J. Chem. Soc., Chem. Commun.), 88, (1989); アームズら (Armes et al)、米国特許第4, 959, 180号及び第4, 959, 126号]。立体安定化剤は懸濁液中でのコロイドの安定化を助けるため、プロトン化されたビニルビリジン単位を使用しているので、コロイドは塩基溶液中において凝集する。該コロイド粒子は、薄いフィルムを流延 (casting) するには適しているが、延伸又は溶融工程に充分な纖維形態 (fibrous morphology) を有していない。

【0008】従来のエレクトロクロミック装置の研究では [ヤンら (Yang et al)、米国特許第373, 195号]、電気化学的合成方法は望ましいカラースイッチングレスポンス (color-switching responses) によりエレクトロクロミックポリアニリンを製造するために用いられた。該エレクトロクロミック物質は、高分子電解質及び単量体アニリンの溶液を電気分解することにより製造された [ファングら、シンテティック メタルズ (Hwang et al, Synthetic Metals)、29, E271~E276 (1989); ツァングら、シンテティック メタルズ (Zhang et al, Synthetic Metals)、29, E251~E256 (1989); ツアングら、エムアールエス シンポジウム プロシードィングス (Zhang et al, MRS Symposium Proceedings)、(1990); ヒヨウドーら、エレクトロケミカル アクタ (Hyodo et al, Electrochemical Acta)、36, 87~91 (1991)]。このような物質は、導電性ポリマー及び高分子電解質を含む固形物である。電気化学的重合により作られた物質は水及び他の有機溶媒に不溶であるため、溶液加工に使用するのは困難である。電気化学的重合は、大規模製造へと発展させるためには決して容易ではない。

【0009】本発明においては、加工に用途の広い高分子電解質及び導電性ポリマーの分子錯体を形成するために、化学的重合を使用する。該合成方法は大量生産に適しており、望ましい異なる性質の分子錯体提供するように制御することができる。以下に、異なる加工性を有する新規物質及び合成方法を開示する：

- (1) 導電性ポリマーの薄膜の流延及び噴霧に便利である、導電性ポリマー錯体の水性及び非水溶液。
- (2) コーティング、塗装、印刷又は配合 (compounding) に有利である導電性ポリマー複合体のコロイド懸濁液。
- (3) 延伸、溶融加工、又は配合に有利である導電性ポリマー複合体の固形状態。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、新規加工性物

質及びその製造のための新規手法を開示するものである。これら新規加工性物質は、高分子電解質と導電性ポリマーとの間の分子錯体のファミリーに属する。新規手法は、分子錯体が望ましい異なった特性を有するように制御することが可能なテンプレート化学重合 (template guided chemical polymerization) の利用を含むものである。テンプレート化学重合により作られたこれら新規物質は、良好な光学的性質、特殊な形態、良好な導電性を持ち合わせており、加工にも有利である。

【0011】また、本発明は、以下の*1～*35を提供するものである。

*1

テンプレート化学重合により製造された分子錯体を含む加工可能な導電性ポリマー組成物であって、分子錯体が(A)高分子電解質および(B)導電性ポリマーを含むことを特徴とする導電性ポリマー組成物。

*2

成分(A)が全体として負の電荷を有する高分子電解質であり、成分(B)が全体として正の電荷を有する導電性ポリマーである1に記載の組成物。

*3

成分(A)が全体として正の電荷を有する高分子電解質であり、成分(B)が全体として負の電荷を有する導電性ポリマーである1に記載の組成物。

*4

成分(A)が全体として負の電荷を有する高分子電解質であり、成分(B)が非導電性の電気的に中立の状態にある導電性ポリマーである1に記載の組成物。

*5

成分(A)が全体として正の電荷を有する高分子電解質であり、成分(B)が非導電性の電気的に中立の状態にある導電性ポリマーである1に記載の組成物。

*6

成分(A)がカルボン酸基、スルホン酸基ならびにそれらの塩から選ばれたアニオン性官能基を有する下記のポリマーから選ばれた高分子電解質である2に記載の組成物；ポリ(スチレンスルホン酸)およびその塩、ポリ(アクリル酸)およびその塩、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロペンスルホン酸)およびその塩、ポリ(タジエン-マレイン酸)およびその塩、ポリ(メタクリル酸)およびその共重合体。

*7

成分(B)が下記のポリマーから選ばれた導電性ポリマーである2に記載の組成物；ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリ(フェニレンサルファイド)、ポリ(p-フェニレン)、ポリ(フェニレンビニレン)、ポリ(フリレンビニレン)、ポリ(カルバゾール)、ポリ(チエニレンビニレン)、ポリアセチレン、ポリ(イソチアナフタレン)およびその置換体。

*8

(A)高分子電解質タイプ1、(B)高分子電解質タイプ2および(C)導電性ポリマーからなる分子錯体を含む加工可能な導電性ポリマー組成物。

*9

成分(A)および成分(B)が6に記載の高分子電解質から選ばれ、成分(C)が7に記載の導電性高分子から選ばれた8に記載の組成物。

*10

成分(A)がポリ(アクリル酸)であり、成分(B)がポリ(スチレンスルホン酸)であり、成分(C)がポリアニリンである9に記載の組成物。

*11

成分(A)がポリ(スチレンスルホン酸)であり、成分(B)がポリアニリンである2に記載の組成物。

*12

成分(A)がポリ(2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロペンスルホン酸)であり、成分(B)がポリアニリンである2に記載の組成物。

*13

成分(A)がポリ(アクリル酸)であり、成分(B)がポリアニリンである2に記載の組成物。

*14

成分(A)がポリ(タジエン-マレイン酸)であり、成分(B)がポリアニリンである2に記載の組成物。

*15

成分(A)がポリ(アクリル酸)であり、成分(B)がポリ(2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロペンスルホン酸)であり、成分(C)がポリアニリンである9に記載の組成物。

30 *16

成分(A)がポリ(2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロペンスルホン酸)であり、成分(B)がポリ(スチレンスルホン酸)であり、成分(C)がポリアニリンである9に記載の組成物。

*17

成分(A)がポリ(スチレンスルホン酸)であり、成分(B)がポリピロールである2に記載の組成物。

*18

1乃至17のいずれかに記載の組成を有する分子錯体の水性または非水性溶液或いはコロイド状懸濁液。

*19

1乃至17のいずれかに記載の組成を有する分子錯体の粉末、繊維または薄いフィルム。

*20

最初にテンプレートとしての機能を有する高分子電解質とモノマー(ANとする)とを結合してテンプレート-(AN)_n錯体を形成させた後、オキシダントによりモノマーを酸化重合させて高分子電解質と導電性高分子からなる分子錯体を形成させることを特徴とする加工可

能な導電性ポリマー組成物の製造方法。

*2_1

テンプレートである高分子電解質を水性または非水性溶媒に溶解して、テンプレートに対するANの結合を促進する2_0に記載の方法。

*2_2

ANのオキシダントが以下の群から選ばれる2_0に記載の方法；過硫酸ナトリウム、過酸化水素、塩化第二鉄、過よう素酸ナトリウム、過酸化ベンゾイル、酸素、塩素酸ナトリウム、過塩素酸ナトリウム、臭素および塩素。

*2_3

ANのオキシダントが過酸化水素と塩化第二鉄との混合物である2_0に記載の方法。

*2_4

導電性ポリマー製造用のモノマーに代えて二量体またはオリゴマーを使用する2_0に記載の方法。

*2_5

導電性ポリマー製造用のモノマー、二量体およびオリゴマーの混合物を使用する2_0に記載の方法。

*2_6

ANがアニリン、アニリン二量体、アニリンオリゴマーまたは置換アニリンであり、下記の成分を含む酸性水性媒体中で行なう2_0に記載の方法；

成分(A) …6に記載された高分子電解質、および

成分(B) …2_2に記載されたANのオキシダント。

*2_7

ANのオキシダントが過酸化水素と塩化第二鉄との混合物である2_6に記載の方法。

*2_8

高分子電解質の分子量が、高分子電解質—導電性高分子の溶液、コロイド状分散液または固体を形成する様に、制御されている2_0に記載の方法。

*2_9

高分子電解質のモノマー単位に対するANのモル比が、高分子電解質—導電性高分子の溶液、コロイド状分散液または固体を形成する様に、制御されている2_0に記載の方法。

*3_0

高分子電解質の分子量が、光学的または電気的に異方性の繊維またはフィルムを形成し得る様に延伸加工可能な粘性ゲルまたは固体状繊維材料を合成できる様に制御されている2_0に記載の方法。

*3_1

高分子電解質と導電性高分子との組成比を調整するために、2段階合成方法を採用する方法。

*3_2

溶剤が以下の群から選ばれる2_1に記載の方法；水、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロピルアルコール、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、N-メチ

20 ルピロリドン、ジメチルスルホキシド、およびこれらの混合物。

*3_3

1_8に記載の溶液またはコロイドをキャスティングまたはスピンドルティングして、導電性高分子フィルムを形成する方法。

*3_4

反応混合物から遊離の高分子電解質分子を除去する方法であって、液液抽出および液固抽出を含む溶剤抽出を使用する方法。

*3_5

溶剤が以下の群から選ばれる3_4に記載の方法；イソブロピルアルコール、n-ブタノール、n-ペントノール、n-ヘキサノール、アセトンおよびメチルエチルケトン。

分子錯体

導電性ポリマーが加工困難である理由を議論することは、本発明の分子錯体が可変性でかつ多様な加工性を有することができる理由を理解するための助けになる。現象及び原理は一般に他の導電性ポリマーに適用可能ではあるが、ここでは一例としてポリアニリンを使用する。

【0012】酸性媒体中では、ポリアニリンはその分子骨格に陽性の電荷を有している。これらの電荷は、窒素原子部位におけるプロトン化又はπ-電子系(π-electronic system)におけるポラロン(polarons)に由来するものである【エー. ジー. マクダイアミド、ジェイ. シー. シャン、エー. エフ. リヒター、エー. ジェイ. エプシュタイン、シンティック メタル(A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, A. F. Richter, A. J. Epstein, Synth. Metal), 18, 285 (1987); ピー. エム. マクマイナス、エス. シー. ヤン及びアール. ジェイ. クッシュマン、ジェイ. シー. エス. ケミカル ソサイエティー、ケミカル コミュニケーションズ(P. M. McManus, S. C. Yang and R. J. Cushman, J. C. S. Chem. Soc., Chem. Commun.), 1556, (1985); ピー. エム. マクマイナス、アール. ジェイ. クッシュマン、エス.

30 シー. ヤン、ジャーナル オヴ フィジカル ケミストリー(P. M. McManus, R. J. Cushman, S. C. Yang, J. Phys. Chem.), 91, 744 (1987); アール. ジェイ. クッシュマン、ピー. エム. マクマイナス、及びエス. シー. ヤン、ジャーナル オヴエレクトロアナリュチカル ケミストリー(R. J. Cushman, P. M. McManus, and S. C. Yang, J. Electroanal. Chem.), 291, 335 (1986); エー. ジー. マクダイアミド、エー. ジェイ. エプシュタイン(A. G. MacDiarmid, A.

J. Epstein)、*Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 88, 317 (1989)。ポリアニリンは、その陽性の電荷のためにポリカチオンであるにもかかわらず、その物理的性質は従来の高分子電解質とは全く異なっている。例えば、伝統的なポリカチオンであるポリ(ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド)は、水に溶けるが、ポリアニリン分子(及び他の導電性ポリマーも同様)は加工困難な固体物に凝集する傾向にある。伸びたパイ共役(pi conjugation)による強固な分子骨格を有するため、及び隣接したポリアニリン鎖のπ電子雲(π clouds)間の強固な短い範囲の分子間引力(inter-molecular attractive forces)を有するために、導電性ポリマーは加工困難な固体物に凝集する。さらに、ドーピングされた導電性ポリマーも同様に、荷電した高分子骨格とドーパントとの間に長い範囲の引力を有している。これらの鎖間引力(interchain attractive forces)のために、導電性ポリマーは、加工の際ににおける溶解または溶融が困難となる。

【0013】従来の技術の箇所で既に記載したようにポリアニリンの骨格に置換基を結合させることにより溶解性が得られるが、そのことにより導電性ポリマーのパイ電子系が逆に妨害される。これらの問題は該置換基が導電性ポリマーと共有結合を形成しているという事実から生じているので、電子構造及び分子配座(molecular conformation)への強い擾動(perturbation)が、化学的に置換されたポリアニリンの電子的及び光学的性質を低下させている。同様の効果が、若干の例外を除いて、他の導電性ポリマーにおいて見受けられる。

【0014】本発明においては、導電性ポリマーを溶解性にするが、導電性ポリマーのパイ電子系に対する妨害を最小限にするために、導電性ポリマーと分子錯体を形成する高分子電解質を使用する。図1の単純化した図解的表現が、この点を例示する。単一の導電性ポリマー鎖のセグメントが、図面中の曲線により示される。イオン性官能基X⁻(例えばX=SO₃⁻)が溶解性の問題のため導電性ポリマーの骨格に共有結合しているとき(図1)【マクダイアミド(MacDiarmid)ら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティー(J. Am. Chem. Soc.), 113, 2665 (1991); エル. エイチ. ダオ(L. H. Dao)ら、*Synth. Metals*, 29, E377 (1989)】、導電性ポリマーのパイ電子系は妨害される。分子錯体の形成(図1-b)は、化学的に置換された導電性ポリマーに見られる強い妨害性共有結合の不存在のために溶解性錯体に導くが、導電性ポリマーのパイ電子系に対しわずかな妨害しか行わない。

【0015】これらの分子錯体に基づく材料の他の利点

は、融通性である。この利点は、2種の成分の選択を、材料の性質の微調整のために変えることができるという事実からくるものである。高分子電解質部分と導電性ポリマー部分はいずれも材料の性質を調整するために候補材料の大きなプールから選択できる。例示的な実施例として、本発明者はここに合成法及び異なる加工性の分子錯体を開示する:

(1) 導電性ポリマーの薄膜の噴霧及び流延(casting)に有用な導電性ポリマー錯体の水性または非水溶液

(2) コーティング、塗装(painting)、印刷または配合のために有利な導電性ポリマー錯体のコロイド懸濁液

(3) 延伸、溶融加工または配合のために有利な導電性ポリマー錯体の固体状態。

合成的アプローチ: 導電性ポリマーのテンプレート化学重合

既述の新規加工性材料は、テンプレート化学重合により合成される。

【0016】図2は、導電性ポリマーのテンプレート合成の一般的な概念を示す。分子テンプレート(TEMP、図1の太線)は、アニリンモノマー(ANまたはH⁺AN)に結合し、TEMP-(AN)_n分子錯体を形成する。該研究で用いられるテンプレート分子は、アニオン性官能基を備えた高分子電解質である。ANとTEMPの間の引力は、モノマーをテンプレート分子の円筒容積(cylindrical volume)内に閉じ込めるための(1)部位特異的結合(例えば、配位力、水素結合、他の短距離の力)または(2)“特定領域の結合”(territorial binding)(ジー. エス. マニング(G. S. Manning), *J. Chem. Phys.*, 51, 924 (1969), 及び89, 3772 (1988))である。マニング(Manning)のカウンターイオン縮合の理論によれば、適当な条件下電解質溶液中のカウンターイオン(この場合H. AN⁺)はこの円筒容積内に濃縮され、その結果H. AN⁺モノマーは“特定領域に結合される”。TEMP-(AN)_n錯体の配座(conformation)及び形状(例えばコイル、ロッド、縮められまたは伸ばされた鎖)は、ANとTEMPの間の静電的、疎水性及び他の相互作用により決定される。それゆえ、異なるTEMP分子は、異なる配座及び形状の錯体となり得る。選択されたTEMP分子でさえ、TEMP-(AN)_n錯体形成の反応条件は、異なる性質を有する異なるTEMP-(PAN)を提供し得る。

【0017】TEMPポリマーの結合部位を効果的にさらす溶媒(solution medium)を使用することが重要である。伸ばされた鎖の配座を有利にする溶媒は、結合部位をより多くさらすことになり、従ってTEMP-(AN)_n錯体を形成するためのTEMP上

へのANの負荷（loading）の程度を高めることになる。そのため、ANモノマーを結合するために十分にさらされた結合部位は、反応媒体中でTEMP-(AN)_n錯体の均一な種を提供するためのキーポイントとなり、次いで均質な形状及び性質の分子錯体TEMP-PANとなるよう重合する。テンプレートの選択を変える能力及びTEMP-(AN)_n錯体形成の可変性のため、テンプレート化学重合法は、広い範囲の加工性の材料を製造するのに使用される。

【0018】上記TEMP-(AN)_n錯体は均一な種(species)であり、そのためPAA-PAN錯体の以下の実施例における小さいフィブリルは、均一な形状となる。M. W. 250000のPAAの分子錯体の形態と、以下の実施例で二相法により製造されるそれは、それらが均一なTEMP-(AN)_n錯体から製造されるためほとんど同一であり、このこともテンプレート化学重合により製造された分子錯体が、従来の電気化学的重合〔ファング(Hwang)ら、シンテティック・メタルズ(Synthetic Metals), 29, E271-E276(1989); ツアング(Zhang)ら、シンテティック・メタルズ(Synthetic Metals), 29, E251-E256(1989); ツアング(Zhang)ら、エムアールエス・シンポジウム・プロシードィングズ(MRS Symposium Proceedings), (1990); ヒヨードー(Hyodo)ら、エレクトロケミカル・アクタ(Electrochemical Acta), 36, 87-91(1991)〕からのものと異なることを示している。該電気化学的重合により製造された材料は、導電性ポリマー及び高分子電解質を含む固体であり、元素分析の結果はPAN比率が高いことを示す。このことは、モノマーANは、より高い分子量の高分子電解質よりも重合されるべき電極表面に到着するために、より可動性であることを示している。従って、電気化学的重合の過程は、均一なTEMP-(AN)_n錯体を伴うテンプレート化学重合とは本質的に全く異なっており、それらにより製造された分子錯体も全く異なっている。以下の実施例中で、PSSA-PAN及びPAMPSA-PANの分子錯体のDSC(示差走査熱量計)の測定も、錯体形成を示している。

【0019】重合において、モノマーANは近接するANと共有結合してポリアニリン(PAN)を形成し、TEMP-PAN錯体を形成するようにテンプレートに付着したままである。分子モデリング(molecular modeling)から、TEMP及びPAN分子はTEMP-PANの分子錯体の状態で互いにからみついていることが判る。少なくとも、TEMPⁿ⁻とPAN^{m+}の間の引力の一部は、静電的なものに起因する。分子生物学者から容易に学べるように、水素結合、ファンデルワールス引力または疎水性相互作用のような他の

力も、異なるTEMP分子に種々の重要さで役割を果たしている。

【0020】以下に例示される製剤によれば、TEMP-PAN錯体は水溶性または安定なコロイド懸濁液または制御された均一な形態の固体である。TEMP-(AN)_n錯体の形状はTEMP分子の選択によるため、生成物の形態はテンプレート分子の選択にも依存している。

【0021】プロトノ化されたアニリンであるアニリニウムイオンは、分子の一端に正の電荷を有し、他端に疎水性の芳香族官能基を有している。TEMPとANの間の引力は、イオン結合、特定領域の静電結合、水素結合、ファンデルワールス引力または疎水性相互作用である。図2の概略図は、可能な結合様式の幾つかのみを例示している。異なる結合力の相対的重要性は、TEMPの選択を変えるにつれて変化する。このことは、ポリマーの形態及び錯体の他の性質を調節する機会を提供する。一度重合が完結してTEMP-PAN錯体が形成されると、TEMPとPANの間の引力は、TEMPとANの間のそれと同じであることも同じでないこともあります。

【0022】錯体TEMP-PANについての一つの興味深い実験的事実は、イオン結合がTEMPとPANの間の結合力のすべてを説明しないことである。以下の実施例1の議論は、PANが塩基性の電気的に中性な状態に変換された場合でさえ錯体が解離しないため、異なる結合力が存在することを示している。このことは、テンプレート化学重合の概念が、イオン性TEMPとイオン性PANとに限定されないことを示している。

【0023】上記記載において、アニリンモノマーは、該原理を例示する特別な例として使用される。該概念は、ANが他の導電性ポリマーの構成単位(binding block)の場合にも容易に一般化できる。構成単位がテンプレート分子に十分に引き付けられている限り、テンプレート(構成単位)錯体は重合性錯体へと重合される。

【0024】TEMP-(ポリピロール)錯体の形成の例は、テンプレート化学重合の概念を大きな努力なしにどのように一般化するかを示すのに有用である。ピロールはアニリンのような強力な塩基性部位を有しない。それゆえ、TEMPとピロールの間のイオン性または水素結合性引力を起こすプロトノ化されたピロールモノマーを使用することは困難である。しかしながら、モノマー性ピロール溶液が酸化されると、オリゴマー化したピロールが重合の完結の前に中間体として形成される。重合速度及び溶媒の選択を調節することにより、オリゴマー(Py)_mの妥当な定常状態の濃度が反応溶液中に現れる。(Py)_mは、Pyモノマーよりも低いイオン化ポテンシャル(酸化ポテンシャル)を有しており、それは溶液中で安定な(一時的に働く(Arbeitsträ

nsient)) カチオンとして存在する。このことは、モノマー Py のプロトン化部位の必要なしにイオン性構成単位 (Py)_m⁺ を提供する。このオリゴマー性構成単位は、テンプレート分子とのファンデルワールス引力及び疎水性相互作用に加えて静電的結合を提供し、そのため TEMP-((Py)_m)_n 錯体の形成がより容易になる。次の重合により、TEMP-(ポリピロール) 錯体が導かれる。

【0025】上記戦略は、ポリチオフェン、ポリ(p-フェニレン)、ポリ(フェニレンビニレン)などの他の導電性ポリマーにも一般的な適用性を有する。一般的に、導電性ポリマーの大部分は導電性の形態(ドーピングされたポリマー(p-doped))でのポリカチオンである。これは、該ポリカチオンが周囲の環境で存在するのに化学的に十分安定であることを示している。該安定性は、ラジカル(ポラロン(polarons))またはジカチオン(バイポラロン(bipolarons))が広がったパイオービタル結合のため共鳴的に安定化されているという事実から来る。オリゴマー化したカチオンが、十分な化学的安定性を有し、数時間から数日のオーダーの半減期の安定性になるオリゴマー化したカチオンを得るのが妥当である。そのようなオリゴマー化したカチオンは、化学的分解の前にテンプレートに結合し、化学重合を完結するために使用される。

【0026】

【実施例】テンプレート化学重合は、1:1の比率の成分ポリマーの一本鎖錯体形成に制限的なものではない。他の混合比及び各成分の種々のタイプも行われ、望ましい特別な性質を有し得る。

【0027】溶解性分子錯体

実施例1

PSSA-PAN錯体の合成

PSSA-PAN錯体の合成のため、アニリン(アルドリッヂ製、再蒸留されたもの)2.7mLを、30%ポリ(スチレンースルホン酸)溶液(ポリサイエンス(PolySciences)、分子量70000)20g中に加える。該溶液を30分攪拌した後、0.1M塩化第二鉄2mL及び30%H₂O₂2mLを、攪拌を続けながら該溶液に加える。均一な緑色の溶液が形成される。水で30倍に希釈された該溶液の光学吸収スペクトル(optical absorption spectra)が、図3及び4の#1として示される。図3は、PANが導体との電荷移動(ポラロン)に関係する760及び420nmの光学吸収遷移を有する緑色の導電性の形態にあることを示している。この点におけるより希釈された溶液の吸収は、各々PAN及びPSSAの公知のパイ-パイ遷移(pi-pi* transition)と一致する230及び262nmの強い紫外線吸収バンドを有する図4の曲線#1に示される。

PSSA-PAN分子錯体形成のための実験的裏付け

本発明者は、2つの目的で実施例1の反応生成物の性質を調べるために今立ち止まる：(1) ポリマー性重合体の存在の証拠を示すこと、及び(2) 該分子錯体の有用な性質を示すこと。この目的のため、本発明者は最初に実質的に純粋なPSSA-PAN分子錯体を得るために反応生成物を精製する。精製過程は、すべての遊離(錯体となっていない)PSSAまたはPANを除去することを確実にするために、注意深くモニターされた(そのような精製過程は、実際の適用には必要でないかもしれません)。例えば、上述の方法により調製された溶液は、PSSA-PANの導電性の緑色のフィルムを流延するために直接使用することができる。この方法で精製されたサンプルは、元素組成分析(elemental composition analysis)、電子顕微鏡及び他の物理的性質の分析に供せられる。

精製：実施例1で得られた溶液は、遊離のPSSA、アニリンオリゴマー及び低分子量電解質を含み得る。該溶液は、濾紙上にいかなる固体も残すことなく濾紙を通過するため、錯体となっていないPANはほとんど或いはまったくないように見える。元素分析(以下に示される)が上記不純物を含まないサンプルで行われたことを確かめるために、本発明者は、PSSA及び低分子量の有機化合物を除去するための溶媒抽出及び低分子量の電解質を除去するための透析を含む精製を行った。

【0028】遊離のPSSAは、1-ペンタノールがPSSAを溶解するがPSSA-PAN錯体は溶解しないという事実に基づき、1-ペンタノールで抽出される。実施例1で得られた深い緑色の溶液が、深い緑色のゲルとして沈殿する錯体を形成するよう50mLの1-ペンタノール中に注がれる。ゲルまたは沈殿は、1-ペンタノールが溶液中のPSSAだけでなく水も抽出するため形成される。該抽出物は、PANのいかなる緑色も示さず、このことはPSSA-PAN錯体が1-ペンタノールに実際極めて溶け難いことを示している(該抽出物は、PSSAの出発物質由来の不純物のために明るい黄色を示す)。抽出物を含むペンタノールの光学吸収スペクトルは、図4の曲線#1として示される。PSSAの芳香環吸収の262nmのバンドが主なものであるため、該溶液は主にPSSAを含むものと見ることができる。図3及び図4に見られる760、420及び230nmのPANの遷移は、図5では見られることも注目すべきである。このことは、1-ペンタノールが実際好適にPSSAを抽出するが、PSSA-PANは抽出しないことを証明している。この知識により、本発明者は、抽出を繰り返すことによりすべての錯体を形成していないPSSAをサンプルから除去することを確認できる。

【0029】抽出サイクルを繰り返すため、沈殿(またはゲル)は、水50mLに再度溶解され、希釈されたサンプル(以前と同一の希釈)の光学吸収スペクトルが図

3及び図4の曲線#2として示される。この溶液は、2度目にPSSA-PAN錯体を沈殿させるため、1-ペンタノール50mlで抽出された。該抽出物の光学吸収スペクトルは、図5の曲線#2として示される。曲線#2のPSSA吸収バンドは、曲線#1の約1/3であり、このことは、遊離PSSAの約2/3は1回の抽出サイクルで除去されることを示している。

【0030】この抽出過程は、5回繰り返され、溶液のスペクトルは、モニターされて図3、4及び5に示される。図6は、抽出が繰り返されるにつれてPSSAの262nmのバンドの吸収が減少することを示している。実質的にすべての抽出可能なPSSAはサンプルから除去されたと見ることができる。

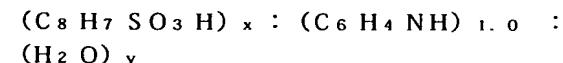
【0031】幾つかの実施例において、1-ペンタノール抽出物中のPSSAの量は、酸-塩基滴定により測定

サンプル C H N

| | (%) | (%) | (%) | (%) | 灰分(%) |
|---|-------|------|------|-------|-------|
| 1 | 57.33 | 5.61 | 4.31 | 11.10 | 1.27 |
| 2 | 57.69 | 5.83 | 4.40 | 11.26 | 1.68 |
| 3 | 57.93 | 6.07 | 4.06 | 10.99 | 2.38 |

| サンプル | 経験式 |
|------|--|
| 1 | (C ₈ H ₇ SO ₃ H) _x : (C ₆ H ₄ NH) _{1.0} : (H ₂ O) _y |
| 2 | (C ₈ H ₇ SO ₃ H) _x : (C ₆ H ₄ NH) _{1.0} : (H ₂ O) _y |
| 3 | (C ₈ H ₇ SO ₃ H) _x : (C ₆ H ₄ NH) _{1.0} : (H ₂ O) _y |

上記表から、該材料は一般的な化学式：



を有すると結論することができる。

【0033】この一般的な経験式(*empirical formula*)は、モノマーが化学式(-C₈H₇SO₃H-)及び(-C₆H₄NH-) (PANの還元された塩基の形態)を各々有するPSSA及びPANの間の分子錯体と一致している。PANの異なる酸化及びプロトネーション状態の化学式は、ドーピングの程度によりわずかに変化した水素原子含量を有する。該経験式は、ポリマー錯体(錯体の70℃の緩和な乾燥下)に結合した水分子を有するものとも一致している。上記のPANに関係した水素原子の量の不確実さ及び幾分吸湿性のサンプルの操作の困難さのために水の量を正確に測定することはできない。

【0034】上記元素分析の信頼性は、純粋なポリアニリン及び純粋なPSSAナトリウム塩であるブラインドサンプルにより試験された。塩基の形態の純粋なポリアニリンは、以下の手順により合成及び精製された。

合成：アニリンモノマー10mlを3M-HCl 70mlに加えて攪拌し、均一な溶液とし、次いで30%過酸化水素水2.5ml及び0.1M FeCl₃ 2.5mlに加えて重合し、緑色のポリアニリンの小粒子を得た。

され、結果は、上記に示される分光学的測定により定量的である。

【0032】PSSAを含まないサンプルは、次いで低分子量電解質を除去するため水溶液中での反復透析(分子量6000-8000で遮断される)に供せられる。この精製されたサンプルの水溶液は、次いでロータリーエバポレーター中70℃で先ず乾燥し、次いでオーブン中70℃で一夜乾燥した。精製された固体は、元素分析用に粉末にすりつぶした。

10 元素分析

変化した合成条件で合成された2種類の異なる起源のPSSAから幾つかのサンプルが、元素分析のためエム-エイチーダブリュ・ラボラトリーズ(M-H-W Laboratories)(フェニックス、エイゼットPhoenix, AZ)に供された。

S Na SO₄

m lを加えて重合し、緑色のポリアニリンの小粒子を得た。

30 精製：粒状のPANを400mlの0.1M-HCl溶液で3回洗浄し、次いで500mlのメタノールで洗浄し、ポア3μmのポリカーボネットメンブレンフィルター(ポレティクス(Poretics)社製)で濾過した。該粒子を28.8%のアンモニア水で処理し、6時間攪拌した。PANは紫色のドープされていない形態となり、水及びメタノールで洗浄し、次いで70℃で乾燥した。上記PANの精製された塩基型の元素分析は、C: 75.38%, H: 5.04%, N: 14.63%, SO₄灰分: 0%, C1: 0%; あり、これはC₆H_{4.8}N_{1.0}の経験式を与える。十分に還元されたポリアニリン塩基の期待される式は、C₆H₅Nである。

しかしながら、安定なポリアニリンは、キノイミン(quino-imine)単位の数の増加について酸化の程度が変化する酸化された形態で存在する。最も酸化された形態は、理論式C₆H₄Nを有する。

【0035】ポリサイエンス(Polyscience)からの純粋なPSSAナトリウム塩のサンプルは、元素分析に供され、C: 38.97%, H: 4.16%, S: 13.94%, Na₂SO₄灰分: 37.86%; を与え、経験式C₈H_{9.54}S_{1.05}O

3. 84 N a o. 70 を与える。これは、理論式 $C_8 H_7 S_1 O_3 Na_1 \cdot (H_2 O)_x$ と一致している。

【0036】純粋な PAN 及び PSSA ナトリウム塩の元素分析のこれらの結果は、上述の PSSA-PAN 分子錯体の元素分析結果が信頼できることを示している。

【0037】実施例 1 で合成された材料のより詳細な研究は、上述の PSSA-PAN 分子錯体の PAN 部分は、PSSA にすべて結合したポリアニリン分子の幾つかのセグメントからなることを示している。AN の重合は、TEMP-(AN)_n 錯体の幾つかの核形成部位 (nucleation site) で始まり、結果として得られる PAN は鎖長の分布を有する。反応条件及びタイプまたはテンプレート分子の配座を調整することにより、錯体の PAN 部分の分子量分布も調整し得る。PAN の平均分子量が低いと PSSA-PAN 錯体を水により溶けやすくすることができ、一方平均分子量が高いとコロイドまたは不溶性固体の形成を導くことになる。

溶解性：上記錯体の乾燥粉末は、水、メタノールおよび DMSO に容易に再溶解する。上記した試薬の比で製造されたサンプルについては、PSSA-PAN 錯体は、真の溶液である。上記緑の溶液 (green solution) は、0.2 μm のポアサイズのミリポアフィルターを透過し、1.6 × 10⁵ g 加速度での超遠心分離で水又はメタノール溶液から沈殿しない。超遠心機に使用される溶媒の比重は、水にメタノールを混合することにより、0.997～0.79 の間で変化させた。

【0038】該溶液は、通常の一連の、透明、緑、青、および紫の色に亘る色変化を行うべく、酸化剤、酸、還元剤、又は塩基により、化学的にドープ (dope) 又はアンドープ (undope) することができる。ドーピングおよびアンドーピングのサイクルは、可逆的であり、分子錯体の沈殿を誘発しない。UV-VIS 領域における光学吸収スペクトルは、薄膜に関して報告されているものと実質的に同一である [ピー. エム. マクマナス (P. M. McManus), アール. ジェイ. クッシュマン (R. J. Cushman) およびエス. シー. ヤン (S. C. Yang), J. Phys. Chem., 91, 744 (1987); アール. ジェイ. クッシュマン (R. J. Cushman)、ピー. エム. マクマナス (P. M. McManus) およびエス. シー. ヤン (S. C. Yang), J. Electroanal. Chem., 291, 335 (1986)]。このことは、水溶性ポリアニリンが、過去に報告されたフィルムと実質的に同一の電子構造を有していることを示している。上記溶液は、ドープ又はアンドープして各種の色の形態 (ないし酸化状態およびプロトン化状態) になるので、化学的および物理的に安定であるように思われる。このことは、可溶性分子錯体は、プロトン化された又は脱プロトン化されたポリアニリンの形態で相互

に結合した状態にとどまることを示している。このことから、静電引力が上記錯体を結束させている唯一の力ではなく、該錯体のコンポーネントの結合を同様に助長する他の相互作用 (恐らく近距離力) が存在するかもしれないことが示唆される。ポリアニリン骨格は、その脱プロトン化された、青色の絶縁体形態では電荷を有していないものと予想されるので、そのような状態の PSSA-PAN 錯体には、静電引力は存在しないであろう。

【0039】上記の記載において、PSSA-PAN の溶解性が、従来の方法で製造された PAN のそれと著しく対照的であることが判る。PSSA-PAN の乾燥粉末は再溶解又は再分散できるが、従来の PAN は取り扱いにくい (intractable) ものである。

【0040】PSSA-PAN の精製され乾燥された粉末は、錯体を形成していない PAN 粉末 (uncomplexed PAN powder) とは全く異なるという性質をも有している。PSSA-PAN および PAN の双方のサンプルが加熱された場合、前者は約 270 °C にてガラス転移を行なうのに対して、PAN は軟化又は融解の何等の徵候をも示すこと無く分解する。固体の DSC を測定した場合、PSSA-PAN 錯体は、325 °C にて熱吸収のブロードなピークを示す。他の興味深い点は、PSSA-PAN が PAN に比し、加熱又はプロトンの水抽出により遙かに脱ドープ (de-dope) されにくであることである。材料加工に有用であることに加えて、これらの現象は、PSSA-PAN が分子錯体であって、PSSA と PAN との粒子状材料の単なるブレンドではないことを更に証明するものである。

形態学

【0041】実施例 1 において合成された PSSA-PAN の緑色がかかった (green-tinted) フィルムを、TEM 測定用のサンプルグリッド上に支持された薄膜フォルムバー (Formvar) サブストレート上に流延 (casted) する。フィルムは、100K 倍拡大まで均質であり、特徴がない (featureless) ように思われる。

実施例 2：ポリ(2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロペンスルホン酸) とポリアニリンとの分子錯体。PAMPSA-PAN

合成：3.5 ml のアニリンを、ポリ (AMPSA) (10% 水溶液、アルドリッチ (Aldrich) 社製) 80 g に添加し、30 分間攪拌する。この溶液に、10 ml の 2M 硫酸、1.5 ml の 30% 過酸化水素及び 1 ml の 0.1 M 塩化第二鉄を添加する。溶液は、アニリンの重合により、緑色に変化する。室温で 3 時間反応後、反応生成物を濾過する (ミリポアフィルター、1.2 μm のポアサイズ)。濾液は、透明な緑色溶液である。遊離のポリ (AMPSA) を抽出により除去し、アニリンオリゴマー、低分子量イオン類を繰り返し透析することにより除去した。精製された溶液を、ロータリ

一エバボレーション及び一夜70℃のオーブン中での乾燥により乾燥させた。精製されたサンプルのDSCを測定したところ、二つのプロードなピークが観測された。その一方は210℃であり、他方は320℃である。これらデータは、上記分子錯体が、溶融過程(melt process)を行なう機会を有することを示している。

【0041】得られた粉末は、水、メタノール、エタノール、DMSO、THFその他の極性溶媒に可溶である。溶液からフォルムバー(Formvar)サブストレート上に流延された薄膜を走査型及び透過型電子顕微鏡にて調べた。該フィルムは、100K倍拡大まで均質であり、特徴がない(featureless)ように思われる。

分子錯体のコロイド懸濁液(colloidal suspension)

実施例3：ポリアクリル酸とポリアニリンとの分子錯体。(PAA-PAN)

合成：市販のポリアクリル酸25ml(アルドリッヂ(Aldrich)社製、M.W.=90000。25重量%水溶液)を200mlのテトラヒドロフラン(THF)に溶解して均質な透明溶液を得た。この溶液に、過剰の新しく蒸留したアニリンを添加し、激しく攪拌して、アニリンとポリアクリル酸の分子錯体からなるゲルを得た。該ゲル錯体を、30mlのTHFで2回洗浄し、過剰のアニリンを除去し、200mlの1M HClに再溶解し、再度透明な溶液を得た。次いで、1mlの30%過酸化水素及び5mlの5%塩化第二鉄を反応混合物に添加した。1時間攪拌後、反応混合物は、若干濁った暗緑色(dark green)に変化した。少量の粒状物を定量グレードの濾紙(Fisher Scientific)、Fisherbrand Cat. No. 09-790-2A、粒子保持(particle retention)2~5μm)を用いて濾過することにより

除去し、ほぼ透明な暗緑色(dark green)溶液を得た。

【0042】該見掛上透明な溶液は、実際に、2種の異なるサイズのフィブリルのコロイド懸濁液を含んでいた。参考図面1は、直径約50nm(スパッターコーティング厚を除く)、長さ2~5μmの長いフィブリルの走査型電子顕微鏡写真(SEM)を示す。これらフィブリルは、5μmのポリカーボネートメンブレンフィルター(Poretics, Co. Cat. No. 13068)で再濾過することにより捕獲された。濾液は、参考図面2に示すような直径約50nm、長さ100~200nmの小さいフィブリルを含む透明な暗緑色(dark green)コロイド懸濁液である。該透過型電子顕微鏡写真(TEM)は、1%モリブデン酸アンモニウムの2%酢酸ナトリウム溶液をステイニング溶液として使用することにより得られた。小さいフィブリルの直径が、上記長いフィブリルのそれとほぼ同一であり、小さいフィブリルの形状が著しく均一であることは興味深いことである。このことは、TEMP-(An)_n錯体の形成が非常に均質で均一であることを示している。

【0043】透明な暗緑色の溶液は、酸化-還元又は酸-塩基反応によって色調を変えることができる。これを希釀して、吸光度が3.00以下になるようにし、次いで塩化ズズ(I1)、硫酸セリウムアンモニウム、及び水酸化ナトリウムで滴定した。いくつかの代表的なインジツスペクトル(in situ spectra)を図7及び8に示し、それぞれのスペクトルについての静止電位(rest potential: R.P.)及びpH値を表1に挙げた。

【0044】表1は、静止電位(Rest potential)(R.P.)v.s. SCE並びに図7及び図8のスペクトルのpHを示す。

【0045】

【表1】

| スペクトル | RP/V | pH |
|-------|--------|--------|
| 1 | 0.445 | 2.169 |
| 2 | 0.259 | 1.606 |
| 3 | 0.244 | 1.240 |
| 4 | 0.152 | 0.955 |
| 5 | 0.014 | -0.011 |
| 6 | 0.041 | -0.844 |
| 7 | 0.463 | 1.989 |
| 8 | 0.472 | 1.964 |
| 9 | 0.481 | 1.950 |
| 10 | 0.481 | 1.933 |
| 11 | 0.392 | 2.257 |
| 12 | 0.372 | 2.743 |
| 13 | 0.332 | 3.484 |
| 14 | 0.209 | 6.627 |
| 15 | -0.039 | 10.911 |
| 16 | -0.060 | 11.370 |
| 17 | -0.070 | 11.507 |

図7に示したスペクトルは、対応するpH及び電気化学的電位において、電気化学的に合成したポリアニリンフィルムについてのものとあまり相違しない [ピー. エム. マクマナス (P. M. McManus), アール. ジェイ. クッシュマン (R. J. Cushman) 及びエス. シー. ヤン (S. C. Yang), ジャーナル オブ フィジカル ケミストリー (J. Phys. Chem.), 91, 744 (1987); アール. ジェイ. クッシュマン (R. J. Cushman), ピー. エム. マクマナス (P. M. McManus) 及びエス. シー. ヤン (S. C. Yang), ジャーナル オブ エレクトロアナリティカルケミストリー (J. Electroanal. Chem.), 291, 335 (1986)]。当初の希釈反応混合物は、R. P. = +0.445 及び pH = 2.169 であり、スペクトル 1 であった。当初の希釈反応混合物に、しだいに多くの還元剤を添加すると、320 nm での吸光度が増加し、800 nm バンドが減少して、水平となり (スペクトル #6)、複合 (complex) フィブリルが十分還元したロイコ型に近いものであることを示した。硫酸セリウムアンモニウムを当初の反応混合物に滴下すると、スペクトル 7~10 の順に 800 nm バンドが 610 nm の方向にブルーシフトし、同時に 330 nm の吸光度が増加する。これは、水溶液中でコロイド状の緑色導電体を化学的に酸化してコロイド状の青色絶縁体を得ることができることを示す。

【0046】図8は、塩基滴定の結果のスペクトルを示す。溶液中で遊離のHC1又は過剰のカルボキシル基が中和される際、滴定の初期段階では吸光度の変化は非常に少ない。より多量の塩基を添加して pH 10.9 とすると、すでに報告されている pH-電位状態図 (アール. ジェイ. クッシュマンら (R. J. Cushman et al.), ジャーナル オブ エレクトロアナリティカル ケミストリー (J. Electroanal. Chem.), 291, 335 (1986)) と同様に、R. P. は -0.039 となり (スペクトル #15)、色は青色に変化した。短フィブリルは、あらゆる利用しやすい形態のポリアニリンに変えることができ、これは広い pH 範囲及び酸化状態において水溶液中でコロイド懸濁液として存在する。しかしながら、コロイド懸濁液は、強い酸化剤の添加によって、最終的に沈殿する。塩基処理した反応混合物に硫酸セリウムアンモニウム 1 ml を添加すると (スペクトル #17)、短い複合フィブリルが沈殿し始める。このことは、複合フィブリルは、十分に還元したロイコ型よりも十分に酸化した状態のほうが安定性が低いことを示すものである。ポリアニリン-ポリ酸錯体の安定性は、フィブリル内におけるポリアニリンの第二アミンとポリ(アクリル酸)のカルボキシル基との引力による達成されるものと思われる。
精製：反応混合物の他のバッヂを元素分析のために精製した。10000 RPM で超遠心分離を行ない (加速力 = 重力の 12000 倍)、コロイド粒子を沈降させた。

上記溶液から沈降物を除き、この比較的透明な溶液の pH を測定した。沈降物を水洗し、再度超遠心分離を行なった。このサイクルを 4 回繰り返した。溶液の上層の pH 値は、第一サイクルの溶液では pH 1 であったものが、第 4 サイクルでは、pH 6-7 に上昇することが認められた。pH の上昇は、遊離 PAA 又は他の酸のほぼ完全な分離を示すものである。第 4 サイクルからの沈降

| サンプル | C | H | N | C I | N a S O ₄ | 灰分 (%) |
|----------|---|------|------------------------------------|------|---------------------------------------|--------|
| | (%) | (%) | (%) | (%) | | |
| 1 | 57.93 | 5.53 | 6.79 | 3.01 | 1.64 | |
| 2 | 58.18 | 5.60 | 6.58 | 3.04 | 2.64 | |
| <hr/> | | | | | | |
| サンプル 経験式 | | | | | | |
| 1 | (C ₃ H ₄ CO ₂ H) | 1.3 | (C ₆ H ₄ NH) | 1.0 | : H _{1.04} O _{0.76} | |
| 2 | (C ₃ H ₄ CO ₂ H) | 1.4 | (C ₆ H ₄ NH) | 1.0 | : H _{1.07} O _{0.56} | |

実施例 4：ポリ(スチレンスルホン酸)ーポリ(m-クロロアニリン)のコロイド粒子。(PSSA-(C I-PAN))

30% ポリ(スチレンスルホン酸)(ポリサイエンス、M. W. = 70000) 3ml 及び m-クロロアニリン 1.2ml の溶液を 50ml の 1M HCl に添加した。次いで、この反応混合物に 30% 過酸化水素 1ml 及び 5% 塩化第二鉄 5ml を添加した。1時間攪拌すると、反応混合物は暗緑色になった。

【0048】該暗緑色溶液を透過型電子顕微鏡(TEM)用のサンプル保持グリッドで乾燥した。コロイドを TEM で検査し(染色することなし)、約 100nm の直径の球状粒子であった。TEM 測定の間、X線マイクロ分析を行ない、S と C I の割合はほぼ 1:1 であることが判った。図 9 に X 線マイクロ分析の例を示す。纖維状形態の導電性ポリマー：例えば PAA-PAN 引張り加工、溶融加工等の適用、及び配合にとって、纖維状固体材料は有利である。纖維状材料を形成する一つの方法は、図 1 の TEMPへの AN 付与量(loading)を増加させることである。

実施例 5：PAA-PAN の二相合成

二相法 高アニリン含量のテンプレート錯体の製造のための代表的工程：市販のポリ(アクリル酸)(アルドリッヂ カンパニー、M. W. = 90000、25重量% 水溶液) 25ml を 3M HCl 水溶液 100ml に溶解した。この混合物に 30% H₂O₂ 1ml 及び 5% FeCl₃ 3ml を添加し、次いでアニリン 3ml とトルエン 25ml からなる溶液を添加した。4時間激しく攪拌して暗緑色の沈殿物を得た。400ml の水中で 24 時間攪拌して洗浄した後、固体物を濾過し、次いで、シリジンから押し出して纖維形の錯体を得た。参考写真 3 は、この材料の纖維状の形態を示すものである。

【0049】本実施例では、重合は水相で起り、一方有機相は単量体反応物を蓄える貯蔵器として役立つ。該反

物をメタノールで洗浄し、ロータリーエバボレーターで乾燥し、次いで 70°C でオーブン乾燥した。

元素分析：精製、乾燥した試料を元素分析のために M-W ラボラトリーズ(フェニックス、AZ)に送った。

【0047】

応中、水相の単量体濃度は低く維持され、そして有機相と水相の間の分配により比較的一定の濃度に維持される。この条件下で、アニリンのオリゴマー(TEMP に付着)は、鎖長を伸長するための単量体単位に付加する反応性基として存在するため、重要な役割を果す。核形成部位の数は、ラジカルオリゴマーの反応性及び水相の単量体の低濃度により、低く保たれる。

【0050】この原理は、関連する合成において、示される。本発明者は、出発溶液として参考写真 2 の短いフィブリル及び酸化剤を含む緑色のコロイド溶液(長い纖維は 5 μm のフィルターで除去された)を使用し、そこにトルエンに溶解したアニリンを含む有機相の一部を激しく攪拌しながら加えた。生成物は、主に、5 μm のフィルターを通過できない長い纖維からなっており、そして濾液は出発溶液の暗緑色に反して無色であり、本発明者が全ての小粒子を長い纖維に変換したことを示していた。この実験は、オリゴマーのラジカルカチオンが、テンプレートに結合し、その化学的分解の前に化学的重合が完結するするように使用できるという考えについて更に支持を与える。

より高分子量の分子テンプレート

ある種の適用のためには、より長い鎖長の分子錯体を製造すること、及び延伸加工(stretch processing)のために有利な長い纖維を製造することが望ましい。そのような材料は、より高い導電性と異方性の光学的性質を持つだろう。一つの戦略は、より高分子量の分子テンプレートを使用することである。

実施例 6：M. W. = 250000 テンプレートポリマーとしてのポリ(アクリル酸)

より高い分子量のポリ(アクリル酸)は、酸性溶液に溶解するのが困難であり、又 THF 溶液に溶解するのも困難である。そのため、アニリニウムイオン及びポリ(アクリル酸)の均一な TEMP-(AN)_n を得るのが容易ではない。アニリニウムイオン/ポリ酸の均一な分子

錯体を供給するために、本発明者はポリ(アクリル酸)を1N NaOH水溶液で処理して清澄な溶液を得た。これは、この高度にイオン化されたポリアニオン上の電荷のクーロン反発のために、伸長された鎖のポリアクリレート類を与える。次いで、過剰のアニリン単量体を加えて、激しく攪拌した。この時点では、反応混合物は、アニリンに富んだ油滴を含んだ油状のエマルジョンである。3M HCl水溶液を中和点に達するまでゆっくりと調節しつつ加えることにより、アニリン単量体は油滴から水性媒体へと移動した。中和点の後、反応混合物はゲルを形成し始めるが、その間3M HCl水溶液は引き続き滴下した。そのゲルは1M HCl溶液に再溶解させ、TEMP-(AN)_n中でアニリンを重合するためH₂O₂、FeCl₃を加え、暗緑色の沈殿を与えた。これらの沈殿は、遊離のポリ酸を除去するため24時間水で洗浄し、次いで濾過するとより高い分子量の性質を示す柔軟性シートを得た。参考写真3と類似した形態を持つSEM画像を参考写真4に示した。四プローブ法

(four probe method)で測定した導電率は、約 $1 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ であった。該導電率は、二相法で用いたM.W. 90000のテンプレートポリマーより、10³倍増加していた。これは、本発明者が電子構造の混乱を最小限にして形態を調節するのに成功したことを見ている。

実施例7：M.W.=750000 テンプレートポリマーとしてのポリ(アクリル酸)

合成手順は、用いたテンプレートポリ(アクリル酸)がより高い分子量のもの(M.W.=750000)であること以外は実施例6と同様である。反応生成物は、容易に沈殿するコロイドである。参考写真5は、コロイド状粒子のTEM画像である。長い纖維は、高分子量のテンプレートの使用により形成された。この物質は、延伸加工(stretch processing)に有利であろう。

実施例8：ポリ(ブタジエン-マレイン酸)-ポリアニリン

ポリサイエンス社製のポリ(ブタジエン-マレイン酸)10gの4.2%水溶液を、20mLの蒸留水で希釈した。この溶液に、攪拌継続下、2mLのアニリンを加えて白色のゲルを得た。この白色のゲルを、20mLの3M HCl、1mLの10%過酸化水素及び1mLの0.1M FeCl₃を混合して調製した溶液中に加える。室温で1時間攪拌すると、緑色の粘着性で弾力のあるゲルを得た。このゲルは、ポリ(ブタジエン-マレイン酸)とポリアニリンの錯体を含んでいる。これは、テンプレートとして共重合体を用いて修飾された性質を持つ分子錯体のファミリーを形成する例である。

【0051】異なる共重合体テンプレートを選ぶことによって、物質の性質を調整することができる。錯体は、異なった溶解性、ガラス転移温度、及び相溶性を持つこ

とができ、これらの性質は特定の適用のために調整できる。

【0052】ポリ(ブタジエン-マレイン酸)とポリアニリンの特別な錯体は、高度に伸長できて長い纖維となるという興味深い性質を有している。本実施例で得た緑色のゲルは、室温で溶媒を蒸発させると、長い纖維に引き伸ばされた。これらの纖維は、可撓性であり、導電性を示した。

実施例9：混合テンプレートポリマー

10 30gのポリ(アクリル酸)(アルドリッヂ社製、M.W.=90000、水中25%)及び30gのポリ(スチレンスルホン酸)(ポリサイエンス社製、M.W.=70000)を200mLのTHFに溶解して清澄な溶液を得た。過剰の新たに蒸留したアニリンを加えてゲルを得、次いでTHF溶液をデカントし、ゲルを30mLのTHFで2回洗浄した。そのゲルは1N HCl水溶液に再溶解させ、3mLの30%H₂O₂、1mLの5%FeCl₃を加えた。反応混合物を室温で1時間攪拌すると緑色のコロイド懸濁液を得た。反応生成物は、ポリ酸とポリアニリンとの二種の分子錯体を含んでいる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)は化学的に置換した導電性ポリマーを示し、この例では硫酸官能基が導電性ポリマーの骨格に共有結合している。(b)は、導電性ポリマー(曲線)及び溶解性とするため官能化された高分子電解質(コイル)からなる分子錯体を示す。

【図2】導電性ポリマーのテンプレート合成の概略図である。

30 【図3】抽出の前後におけるPAN-PSSA錯体の可視スペクトルを示す。

【図4】抽出の前後におけるPAN-PSSA錯体のUVスペクトルを示す。

【図5】PAN-PSSA錯体から1-ペンタノールで抽出した遊離のPSSAのUVスペクトルを示す。

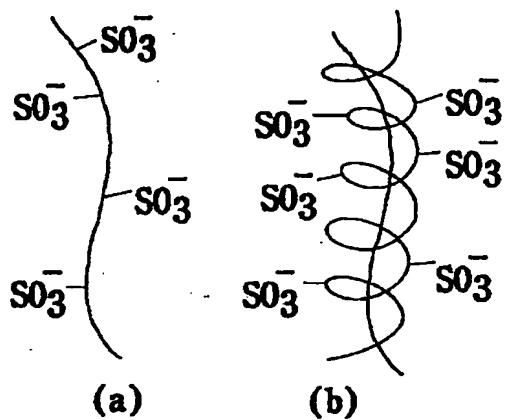
【図6】PAN-PSSA錯体から1-ペンタノールで抽出した遊離のPSSAの量の変化を示す。

40 【図7】酸化剤及び還元剤とともにコロイド性ポリアニリンを滴定した時に得た電子吸収スペクトル(electron absorption spectra)を示し、スペクトル2~4(0.1mol dm⁻³ SnCl₂)、スペクトル5~6(2mol dm⁻³ SnCl₂)、スペクトル7~10(0.1mol dm⁻³ Ce(NH₄)₂(SO₄)₃)である。条件は、表1に示す。

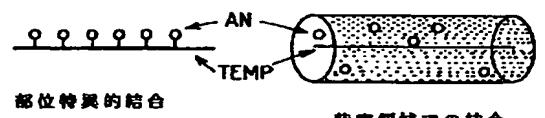
【図8】0.1mol dm⁻³ NaOHとともにコロイド性ポリアニリンを滴定した時に得た電子吸収スペクトルを示す。条件は、表1に示す。

【図9】PSSA-(C1-PAN)のX線マイクロ分析を示す。

【団 1】



【图2】



部位特異的結合

特定領域での結合

TEMP * (AN)

分子筛体。

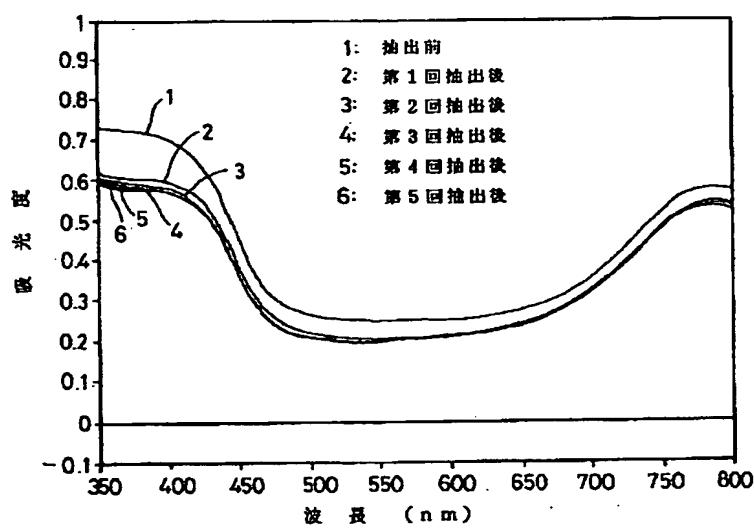
TEMP * (PAN)

技术

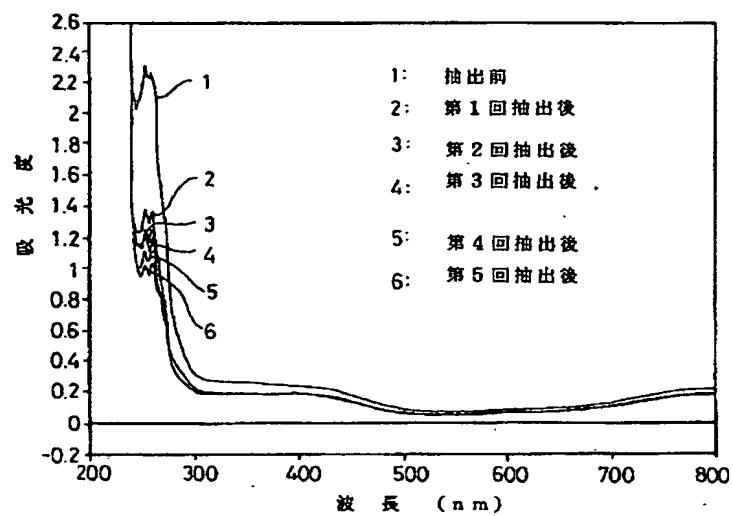
384 b

固体凝聚体

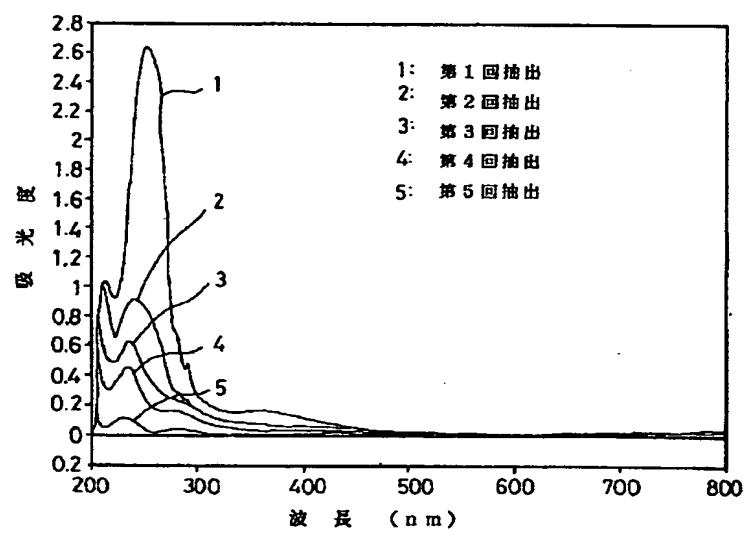
(图3)



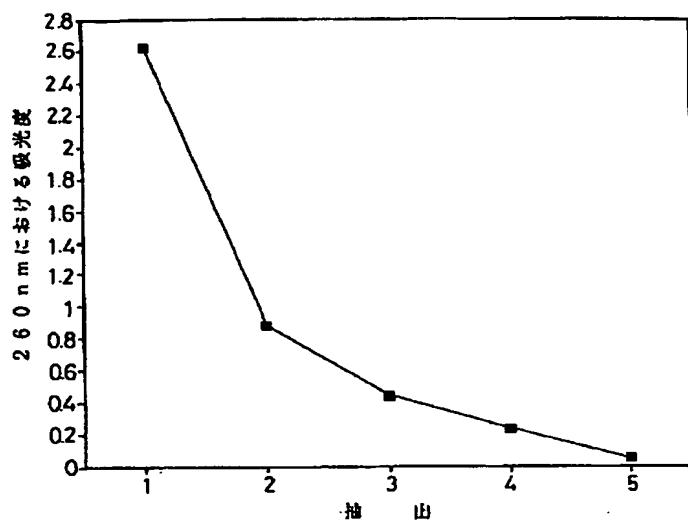
【図4】



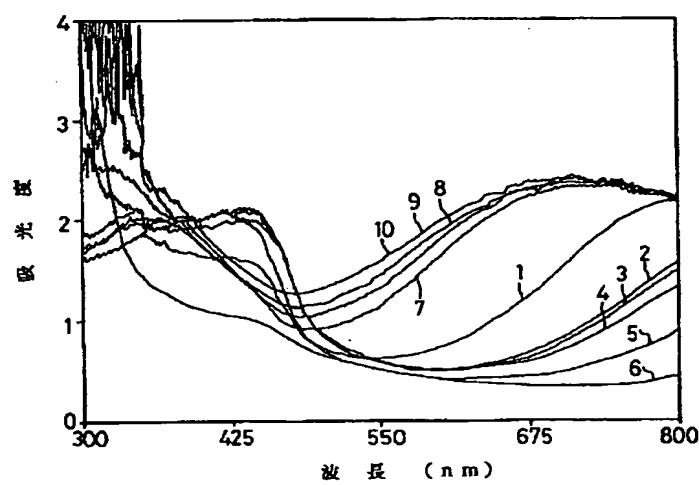
【図5】



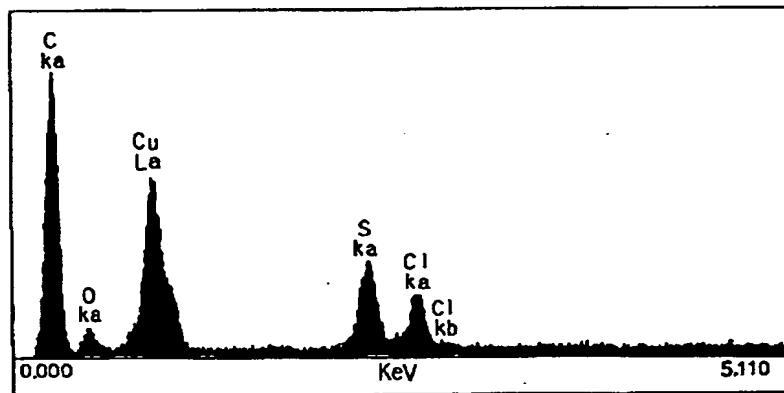
【図6】



【図7】



【図8】



【図9】

